CURABLE COMPOSITION FOR SEALING OPTICAL SEMICONDUCTOR AND MANUFACTURE OF OPTICAL SEMICONDUCTOR PRODUCT

Patent Number:

JP2000124475

Publication date:

2000-04-28

Inventor(s):

FUKUDA RYUJI; TSUNEMI HIDENARI

Applicant(s):

KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

Requested Patent:

JP2000124475

Application Number: JP19980291623 19981014

Priority Number(s):

IPC Classification:

H01L31/02; C08L23/22; C08L83/05; H01L23/29; H01L23/31

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a curable composition for sealing optical semiconductor, which is superior in transparency, shock buffering property and moisture resistance, and to provide the manufacture method of an optical semiconductor product through the use of the composition.

SOLUTION: A curable composition for sealing optical semiconductor is formed of (A) isobutylene polymer containing at least one alkenyl group which can realize hydrosilylation reaction in a molecule, (B) curing agent containing at least two hydrosilyl groups in the molecule, (C) hydrosilylation catalyst, and (D) an organic compound containing at least one alkenyl group realizing hydrosilylation reaction or alkenyl group in the molecule.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2000-124475 (P2000-124475A)

(43)公開日 平成12年4月28日(2000.4.28)

(51) Int.Cl.7		識別記号	·-	- -				
		政则此可		FΙ				テーマコード(参考)
H01L	31/02			H01L	31/02		В	4M109
C08L	23/22	•		C08L	23/22			5 F O 4 1
	83/05				83/05	-		5F088
H01L	23/29			H01L	33/00		N	
	23/31	<i>;</i>			23/30		F	•
			審査請求	未請求 請求	永項の数9	OL	(全 8 頁)	最終質に続く

> 神戸市兵庫区吉田町 1 - 2 - 80 鐘鴉化学工 素(株)総合研究所 神戸研究所内

> > 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光半導体封止材用硬化性組成物及び光半導体製品の製造方法

(57)【要約】

(修正有)

【課題】透明性に優れるとともに、衝撃緩衝性及び耐湿性に優れた光半導体封止材用硬化性組成物及びこれを用いた光半導体製品の製造方法を提供する。

【解決手段】(A)分子中に少なくとも1個のヒドロシ リル化反応可能なアルケニル基を含有するイソブチレン 系重合体

- (B) 分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を含有する硬化剤
- (C) ヒドロシリル化触媒
- (D) 分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基あるいはアルキニル基を含有する有機化合物からなる光半導体封止材用硬化性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】光半導体封止材用硬化性組成物を光半導体素子およびこれが取り付けられる電極の一部又は電極の全体を包み込むようにモールド硬化させた後、さらにこの半導体封止材の上にエポキシ樹脂をモールド硬化させて得られる光半導体製品に用いる、下記(A)~(D)成分を必須成分とする光半導体封止材用硬化性組成物;

- (A) 分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を含有するイソブチレン系重合体
- (B) 分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を含有 10 する硬化剤
- (C)ヒドロシリル化触媒・
- (D) 分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基あるいはアルキニル基を含有する有機化合物

【請求項2】(A)成分の重合体中、ヒドロシリル化反 応可能なアルケニル基が重合体の末端に含有されてなる 請求項1記載の光半導体封止材用硬化性組成物。

【請求項3】(A)成分の重合体中、イソブチレンに起因する繰り返し単位の総量が50重量%以上である請求 20項1および2記載の光半導体封止材用硬化性組成物。

【請求項4】(B)成分の硬化剤が、分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンである請求項1~3記載の光半導体封止材用硬化性組成物。

【請求項5】(D)成分が、分子量400以下のアルケニル基含有有機化合物である請求項1~4記載の光半導体封止材用硬化性組成物。

【請求項6】(D)成分が、炭素数6~20のα-オレフィンである請求項1~5記載の光半導体封止材用硬化 30性組成物。

【請求項7】(D)成分が、炭素数6~20のα-オレフィン(d1)及び分子中に少なくとも2個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基あるいはアルキニル基を含有する有機化合物(d2)を併用する請求項1~4記載の光半導体封止材用硬化性組成物。

【請求項8】光半導体封止材用硬化性組成物の硬化物が380nm~800nmの波長範囲において光線透過率が75%以上の透明な硬化物である請求項1~7記載の光半導体封止材用硬化性組成物。

【請求項9】下記(A)~(D)を必須成分とする光半 導体封止材用硬化性組成物を、光半導体素子およびこれ が取り付けられる電極の一部又は電極の全体を包み込む ようにモールド硬化させた後、さらにこの半導体封止材 の上にエポキシ樹脂をモールド硬化することを特徴とす る光半導体製品の製造方法;

- (A)分子中に少なくとも 1 個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を含有するイソブチレン系重合体
- (B) 分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を含有する硬化剤

(C) ヒドロシリル化触媒

(D) 分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基あるいはアルキニル基を含有する有機 化合物

【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】本発明は、光半導体素子およびこれが取り付けられる電極の一部又は電極の全体を含めて、光半導体封止材用硬化性組成物により包み込むようにモールド硬化させ、この封止樹脂の上にエポキシ樹脂をモールド硬化させる光半導体製品に用いられる新規な光半導体封止材用硬化性組成物及びその製造方法に関する。

【従来の技術】光半導体製品(LED)の封止材料とし ては、これまでエポキシ樹脂が用いられており、例え ば、エポキシ樹脂、酸無水物系硬化剤、硬化促進剤、お よび酸化防止剤等の添加剤等で構成されている。このよ うにエポキシ樹脂により封止されたものを、熱的試験、 例えばハンダ試験等により特性変化を調べると、熱のた めに金属の膨張と樹脂の膨張が起こり、封止した半導体 素子及び樹脂にストレスがかかって破壊や断線及び歪み 現象が生じ、光学的、電気的特性の劣化が生じる。ま た、通電による耐久性試験においても同様の現象が生 じ、劣化しやすく、機械的に破壊しやすい。このよう な、応力に対する衝撃緩衝性能を高めるためにシリコー ン変性エポキシ樹脂を使用することも提案された。しか しながら、上記の光半導体用封止材料は硬化反応により エステル結合を形成するため、湿気の影響で加水分解を 起こして半導体の腐蝕や動作不良を生じるといった問題 を有している。これを避けるために硬化剤としてフェノ ール樹脂を用いることも検討されたが、該硬化剤では、 耐湿性は良好になるものの、透明性が得られないという 問題を抱えている。また、光半導体素子、及びこれが取 り付けられる電極の一部又は電極の全体を含めて、シリ コーン樹脂により包み込むように硬化させ、この上にエ ポキシ樹脂を包むように硬化させる技術が特開昭54-19660に開示されている。しかしながら、このよう な構成では、シリコーン樹脂の透明性か不十分であり、 また、エポキシ樹脂とシリコーン樹脂の屈折率の差から 透明性が不十分であるという欠点を有している。また、 エポキシ樹脂、酸無水物系硬化剤等を含む封止材料に、 更に粒子系が0.2μm以下であるゴム粒子を添加し て、内部応力を低減した樹脂組成物が特開平4-330 770に開示されている。しかし、該樹脂組成物におい ても、未だ半導体の腐蝕や動作不良の改善は十分でな く、透明性においても十分ではなかった。

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような実状に鑑みてなされたものであり、透明性に優れるとともに、衝撃緩衝性及び耐湿性に優れた光半導体封止材用硬化性組成物及びこれを用いた光半導体製品の製造方法を50 提供するものである。

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題 を解決すべく鋭意検討を重ね、

- (A) 分子中に少なくとも 1 個のヒドロシリル化反応可 能なアルケニル基を含有するイソブチレン系重合体
- (B) 分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を含有 する硬化剤
- (C)ヒドロシリル化触媒
- (D) 分子中に少なくとも 1 個のヒドロシリル化反応可 能なアルケニル基あるいはアルキニル基を含有する有機 化合物

からなる樹脂組成物が硬化後に、高い透明性を有すると ともに、衝撃緩衝性及び耐湿性に優れることを見出し、 本発明をなすに至った。すなわち、本発明は、

- (1)光半導体封止材用硬化性組成物を光半導体素子お よびこれが取り付けられる電極の一部又は電極の全体を 包み込むようにモールド硬化させた後、さらにこの半導 体封止材の上にエポキシ樹脂をモールド硬化させて得ら れる光半導体製品に用いる、下記(A)~(D)成分を 必須成分とする光半導体封止材用硬化性組成物に関する ものである。
- (A) 分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可 能なアルケニル基を含有するイソブチレン系重合体
- (B) 分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を含有 する硬化剤
- (C)ヒドロシリル化触媒
- (D) 分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可 能なアルケニル基あるいはアルキニル基を含有する有機 化合物また、本発明は、(2)(A)成分の重合体中、 ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基が重合体の末端 に存在する(1)の光半導体封止材用硬化性組成物に関 する。また、本発明は、(3)(A)成分の重合体中、 イソブチレンに起因する繰り返し単位の総量が50重量 %以上である(1)、(2)の光半導体封止材用硬化性 組成物に関する。また、本発明は、(4)(B)成分の 硬化剤が、分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を 含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンである (1)~(3)の光半導体封止材用硬化性組成物に関す る。また、本発明は、(5)(D)成分が、分子量40 0以下のアルケニル基含有有機化合物である(1)~ (4)の光半導体封止材用硬化性組成物に関する。ま た、本発明は、(6)(D)成分が、炭素数6~20の α-オレフィンである(1)~(5)の光半導体封止材 用硬化性組成物に関する。また、本発明は、(7)
- (D) 成分が、炭素数6~20のα-オレフィン (d) 1)及び分子中に少なくとも2個のヒドロシリル化反応 可能なアルケニル基あるいはアルキニル基を含有する有 機化合物(d2)を併用する(1)~(4)の光半導体 封止材用硬化性組成物に関する。また、本発明は、
- (8) 光半導体封止材用硬化性組成物の硬化物が380 nm~800nmの波長範囲において光線透過率が75 50 ン、トリビニルメチルシラン、テトラビニルシラン、ア

%以上の透明な硬化物である(1)~(7)の光半導体 封止材用硬化性組成物に関する。また、本発明は、

- (9)下記(A)~(D)を必須成分とする光半導体封 止材用硬化性組成物を、光半導体素子およびこれが取り 付けられる電極の一部又は電極の全体を包み込むように モールド硬化させた後、さらにこの半導体封止材の上に エポキシ樹脂をモールド硬化することを特徴とする光半 導体製品の製造方法に関する。
- (A) 分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可 能なアルケニル基を含有するイソブチレン系重合体
- (B) 分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を含有 する硬化剤
- (C)ヒドロシリル化触媒
- (D) 分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可 能なアルケニル基あるいはアルキニル基を含有する有機 化合物

【発明の実施の形態】本発明に用いる(A)成分は分子 中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケ ニル基を有するイソブチレン系重合体である。ことでィ ソブチレン系重合体とは、重合体の骨格をなす単量体単 位が主としてイソブチレン単位からなるものを意味す る。この場合、単量体のすべてがイソブチレン単位から 形成されていても良く、イソブチレンと共重合性を有す る単量体単位をイソブチレン系重合体の好ましくは50 % (重量%、以下同様)以下さらに好ましくは30%以 下、特に好ましくは20%以下の範囲で含有していても 良い。但し、これら重合体骨格において、耐湿性、耐候 性、耐熱性の観点から、芳香環以外の炭素-炭素不飽和 結合を実質的に含有しない、該アルケニル基を除く主鎖 を構成する繰り返し単位が飽和炭化水素から構成される ことが特に好ましい。また、本発明中(A)成分として 用いるイソブチレン系重合体には、本発明の目的が達成 される範囲でブタジエン、イソプレン、1, 13-テト ラデカジエン、1、9ーデカジエン、1、5ーヘキサジ エンのようなポリエン化合物のごとき重合後2重結合が 残るような単位単量体を少量、好ましくは10%以下の 範囲で含有させても良い。このようなイソブチレン系重 合体の主鎖骨格をなす共重合成分の具体例としては、例 えば1-ブテン、2-ブテン、2-メチル-1-ブテ 40 ン、3-メチル-1-ブテン、ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ヘキセン、ビニルシクロヘキサン、メチ ルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチル ビニルエーテル、スチレン、α-メチルスチレン、ジメ チルスチレン、p‐t‐ブトキシスチレン、p‐ヘキセ ニルオキシスチレン、p-アリロキシスチレン、p-ヒ ドロキシスチレン、βーピネン、インデン、ピニルジメ チルメトキシシラン、ピニルトリメチルシラン、ジビニ ルジメトキシシラン、ジビニルジメチルシラン、1.3 -ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサ

リルジメチルメトキシシラン、アリルトリメチルシラ ン、ジアリルジメトキシシラン、ジアリルジメチルシラ ン、ァーメタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシ ラン、ケーメタクリロイルオキシプロピルメチルジメト キシシラン等が挙げられる。また、ヒドロシリル化反応 可能なアルケニル基とは、ヒドロシリル化反応に対して 活性のある炭素 - 炭素2重結合を含む基であれば特に限 定されるものではない。アルケニル基としては、ビニル 基、アリル基、メチルビニル基、プロペニル基、ブテニ ル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等の脂肪族不飽和炭 化水素基、シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シ クロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の環式不飽和 炭化水素基が挙げられる。本発明においては、(A)成 分は、1分子中にアルケニル基を1~10個有している ことが望ましい。前記イソブチレン系重合体の数平均分 子量(GPC法、ポリスチレン換算)は500~100 000程度であるのが好ましく、特に1000~400*

* 00程度の液状物、流動性を有するものが取り扱いやすさ等の観点から好ましい。本発明の(A)成分は、例えば特開平8-134220に記載された方法により製造することができる。本発明の(B)成分である硬化剤としては、分子内に少なくとも2個のヒドロシリル基を含有するものであれば、特に制限はない。ここで、ヒドロシリル基1個とはSi-H結合1個をさす。したがって、同一Siに水素原子が2個結合している場合はとドロシリル基2個と計算する。(B)成分としては、合成方法の簡便さや安定性を考慮すればオルガノハイドロジェンボリシロキサンが好ましい。ここで言うオルガノハイドロジェンボリシロキサンとは、ケイ素原子上に炭化水素基あるいは水素原子を有するボリシロキサンを意味する。その具体的な構造として、例えば以下に示される鎖状、環状のものが挙げられる。

【化1】

(m、nは4≤m+n≤50、2≤m、0≤n、Rとしては 炭素数2~20の炭化水素基で1類以上の芳香葉を含有

$$\begin{array}{c} \text{CH}_{5} \\ \text{H} \\ -\text{SI} \\ -\text{O} \\ \text{CH}_{5} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{ISI} \\ \text{CH}_{5} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{ISI} \\ \text{CH}_{5} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_{5} \\ \text{CH}_{5} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_{5$$

(m、nは0≤m+n≤50、0≤m、0≤n、Rとしては 炭素数2~20の炭化水素基で1個以上の芳香環を含有 してもよい。)

(m、nは2≤m+n≤20、2≤m≤20、0≤n≤18、 Rとしては炭素数2~20の炭化水素基で1個以上の 芳香酒を含むしてもよい。)

さらに上記ヒドロシリル基含有硬化剤のうち、(A)成分との相溶性が良いという点から、特に下記のものが好

ましい。 【化2】

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_5 \\ \text{CH}_5 \\ \text{CH}_5 \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_5 \\ \text{CH}_5 \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_5 \\ \text{CH}_5 \\ \text{CH}_5 \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

(m、nは4≤m+n≤50、2≤m、0≤n、 式中、R¹は水素原子またはメチル基を表し、R²は 炭素数1~4のアルキル基を表し、複数のR²は同一で あっても異なっていてもよい。aは0または1~5の 整数)である。

(m、nは4≤m+n≤50、2≤m、0≤n、Rとしては 炭素数2~20の炭化水素基で1個以上の芳香環を含有 してもよい。)

また、これらの(B)成分中に含まれるヒドロシリル基は少なくとも1分子中に2個あれば良いが、2~40個が好ましい。本発明の組成物をヒドロシリル化反応により硬化させる場合には、該ヒドロシリル基の個数が2より少ないと、硬化が遅く硬化不良を起こす場合が多い。また、該ヒドロシリル基の個数が40より多くなると、

(B) 成分である硬化剤の安定性が悪くなるほか、ヒドロシリル基の反応性が低くなり、未反応のヒドロシリル基が硬化物中に残存し、硬化物にボイドやクラックが発生しやすくなる。本発明の(C)成分であるヒドロシリル化触媒については、特に制限はなく、任意のものが使用できる。具体的に例示すれば、塩化白金酸、白金の単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に固体白金を担持させたもの;

白金ービニルシロキサン錯体 (例えば、Pt (ViMe.SiOSiMe.Vi), Pt ((MeViSiO),););

白金ーホスフィン錯体(例えば、Pt (PPh,),、Pt (PBu,),);

白金ーホスファイト錯体 {例えば、 Pt [P(OPh)]], Pt [P(OBu)]

rCl, FeCl, AlCl, PdCl, 2H 2O、NiCl2、TiCl2、等が挙げられる。これら の触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用しても構 わない。触媒活性の点から塩化白金酸、白金-オレフィ ン錯体、白金-ビニルシロキサン錯体、Pt (aca c) 3等が好ましい。触媒量としては特に制限はない が、(A)成分中のアルケニル基1molに対して10 -1~10-8molの範囲で用いるのがよい。好ましくは 10-2~10-6molの範囲で用いるのがよい。また、 30 ヒドロシリル化触媒は、一般に高価で腐食性であり、ま た、水素ガスを大量に発生して硬化物が発泡してしまう 場合があるので10つモル以上用いない方がよい。本発 明の(D)成分である分子中に少なくとも1個のヒドロ シリル化反応可能なアルケニル基、あるいはアルキニル 基を有する有機化合物とは、硬化前の組成物の粘度を低 下させるとともに、硬化反応時にはヒドロシリル化反応 により(B)成分である硬化剤に結合し、結局架橋体中 に取り込まれるものである。このため、本発明の(D) 成分としては、分子中に少なくとも1個ヒドロシリル化 可能なアルケニル基あるいはアルキニル基を有する低分 子有機化合物(ただしイソブチレン系重合体を除く)で あれば特に制限なく使用することができるが、本発明の (A) 成分との相溶性が良好であるという点から、極性 の低い炭化水素系化合物であることが好ましい。また (D) 成分はヒドロシリル化に対する活性の高い炭素-

(D) 成分はヒドロシリル化に対する活性の高い炭素ー炭素不飽和結合を有することが好ましいが、一方、ヒドロシリル化に対する活性の低い炭素ー炭素不飽和結合は有さないことが好ましい。また、(D) 成分として硬化養生中に揮発し得るような低沸点の化合物を用いた場合。 理典前後の形状ではませる。

50 合、硬化前後で形状変化を起こしたり、揮発物により環

境に悪影響を及ぼすという問題が生じることがある。し たがって、(D)成分としては炭素数が8以上の炭化水 素系化合物が特に好ましい。また、(D)成分として分 子中に少なくとも2個のヒドロシリル化反応可能なアル ケニル基あるいはアルキニル基を有する化合物を用いた 場合には、上記の効果に加えて、(B)成分とヒドロシ リル化反応することにより架橋点の官能基数をかせぐこ とができる。(D)成分として分子中に少なくとも2個 のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基あるいはアル キニル基を有する化合物を使用する場合には、多量に配 10 合すると硬化物の引張弾性率が大きくなり、堅く脆いも のとなってしまうため、配合量は比較的少ないことが好 ましい。(D)成分として、炭素数6~20のα-オレ フィン(d1)と、分子中に少なくとも2個のヒドロシ リル化反応可能なアルケニル基あるいはアルキニル基を 有する化合物(d2)を併用した場合には、硬化前の組 成物の粘度を低下させ、なおかつ架橋点をかせぐことが できるというメリットがある。(D)成分の具体例とし ては、C6~C20、好ましくはC8~C18のα-オ レフィン、スチレン、αーメチルスチレン、αーメチル スチレンダイマー、アリルシクロペンタン、ビニルシク ロヘキサン、2官能のものとしてテトラメチルジビニル シロキサン、ビスフェノールAアリルエーテル、1,7 -オクタジエン、1、9-デカジエン、ペンタエリスリ トールジアリルエーテル、ジビニルベンゼン、トリメチ ロールプロパンジアリルエーテル、1,9-ノナンジオ ールジアリルエーテル、1,9-ノナンジオールジメタ クリレート、3官能のものとしてトリメチルトリピニル シクロシロキサン、トリメリット酸トリアリル、ペンタ エリスリトールトリアリルエーテル、1、2、4-トリ ビニルシクロシロキサン、4官能のものとしてテトラメ チルテトラビニルシクロシロキサン、それ以上の多官能 のものとして1、2-ポリブタシエンオリゴマーなどが 挙げられるが、これらに限定されるものではない。

(D)成分の添加量には特に制限はないが、(A)成分 であるイソブチレン系重合体と(B)成分である硬化剤 とのヒドロシリル化反応による3次元的架橋構造の形成 を妨げない範囲であることが望まれる。(D)成分の添 加量が過剰になった場合、(B)成分のSi-H基が (D) 成分の不飽和基のヒドロシリル化反応により消費 されてしまい、(A)成分による3次元的架橋構造の形 成が不十分となることがある。(D)成分の有機化合物 は、(A)成分の重合体100重量部に対して通常0. 1~100重量部、好ましくは0.5~70重量部、特 に好ましくは1~50重量部使用される。また、本発明 の硬化性組成物の保存安定性を改良する目的で、保存安 定性改良剤を使用することができる。この保存安定性改 良剤は、本発明の(B)成分の保存安定性改良剤として 一般に知られている安定剤であり、所期の目的を達成す

は、脂肪族不飽和結合を含有する化合物、有機リン化合 物、有機硫黄化合物、窒素含有化合物、スズ系化合物、 有機過酸化物等を好適に用いることができる。さらに具 体的には、2-ベンゾチアゾリルサルファイド、ベンゾ チアゾール、チアゾール、ジメチルアセチレンダイカル ボキシレート、ジエチルアセチレンダイカルボキシレー ト、BHT、プチルヒドロキシアニソール、ビタミン E、2-(4-モルフォジニルジチオ)ベンゾチアゾー ル、3-メチル-1-プテン-3-オール、アセチレン 性不飽和基含有オルガノシロキサン、アセチレンアルコ ール、3-メチル-1-ブチル-3-オール、ジアリル フマレート、ジアリルマレエート、ジエチルフマレー ト、ジエチルマレエート、ジメチルマレエート、2-ペ ンテンニトリル、2、3-ジクロロプロペン等が挙げら れ、特にポットライフ/速硬化性の両立という点でチア ゾール、ベンゾチアゾール、ジメチルマレエートが好ま しいが、これらに限定されるわけではない。また、本発 明の硬化性組成物には、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔 料、界面活性剤等を適宜添加することができる。これら の使用にあたっては、ヒドロシリル化反応に対する影響 と透明性を考慮しなければならない。また、本発明の組 成物には、接着性を付与する目的で各種シランカップリ ング剤を添加することもできる。使用されるシランカッ プリング剤としては、従来公知のものであれば特に限定 されるものではない。エポキシ基、メタクリロイル基、 ビニル基等の官能基を有するシランカップリング剤は、 硬化性に及ぼす影響も小さく、接着性の発現の効果も大 きいため好ましい。本発明の光半導体封止材用硬化性組 成物の光線透過率は、通常、分光光度計により測定す る。本発明の組成物の硬化物は、380nm~800n mの波長範囲の大部分の範囲での光線透過率が、75% 以上であることが好ましく、また、380nm~800 nmの波長範囲の全範囲にわたって光線透過率が75% 以上であることがより好ましい。本発明の硬化性組成物 を作製するにあたっては、通常使用される各種混合装置 が使用できる。このようにして得られる組成物を使用す るにあたっては、各種脱泡装置を用いて脱泡した後、注 型、ディッピング、ボッティング、コーティングといっ た各種加工方法を適用すればよい。次に、本発明の光半 導体製品の製造プロセスを例を挙げて説明する。但し、 本発明は、以下の例に限定されるものではない。第1図 において1はステムであり、該ステム1には端子1a. 1 bが取り付けられ、一方に端子1 b はステムとは絶縁 状態で且つ端部を上面に突出させて設ける。 ステム 1 上 に光半導体素子2をマウントし、該光半導体素子2と端 子1 b との間にワイヤー3をボンディング手段等により。 短絡(A図参照)させ、ステム1及び端子1bの一部を 含めて光半導体素子2及びワイヤー3を完全に包み込む ように本発明の光半導体封止材用硬化性組成物4により るものであれば特に限定されるものではない。具体的に 50 モールドする(B図参照)。この場合の光半導体封止材

用硬化性組成物4のモールドに際してはディップ手段によるか、あるいは適宜の金型を用いて所定の大きさのものにし、硬化させる。このように光半導体封止材用硬化性組成物4をモールドした後に所定の形状例えば砲弾形の樹脂キャップもしくは金型内において、前記光半導体封止材用硬化性組成物4を更に包み込むようにエポキシ樹脂5でモールドし、硬化させる。エポキシ樹脂の成形において、金型である場合は金型から離型させることが必要であるが、樹脂キャップである場合はそのまま一体に硬化させる(C図参照)。本発明で、用いるエポキシ*10

* 樹脂は、とくに限定されるものではなく、通常光半導体製品の封止に用いられる樹脂を用いることができる。 【実施例】次に実施例を挙げて、本発明をより一層明らかにするが、実施例により本発明は何ら限定されるものではない。

(実施例1)(A)成分としては、特開平8-1342 20に記載されている方法により合成した下記の構造を 示す化合物A(分析値は表に示す)を使用した。 【化3】

(m、nは整数)

【表1】

20

	•		
測定方法	測定値		
GPC	5400		
GPC	7200		
GPC	1. 2		
¹H-NMR	1. 9		
	GPC GPC GPC		

注1) GPC測定値はポリスチレン換算

注2) 1H-NMR測定による末端官能基数は、開始剤残基に対する末端官能基数を示す。

まず、(A)成分100重量部に対して、(D)成分としてオクタデセン(出光石油化学製 リニアレン18)35重量部及び1,9-ノナンジオールジメタクリレート(共栄社化学社製 ライトエステル1,9-ND)20重量部、及び酸化防止剤としてMARK AO-50(旭電化製)1重量部を混合し、ロールにて3回混練した。ついで、この混合物に下記に構造を示す(B)成分である化合物B

【化4】

を(A)成分100重量部に対し66.3重量部混合した。更に、(C)成分としてビス(1,3-ジビニル-※

30※ 1、1、3、3 - テトラメチルジシロキサン)白金錯体 触媒(17、9×10⁻¹ mmol/μl、キシレン溶液)を白金が(A)成分及び(D)成分のアルケニル基量のモル数に対して5×10⁻¹ 当量及び保存安定性改良剤であるジメチルマレエートを白金に対し3モル当量をそれぞれ秤量し、均一混合した。該組成物を5cm×5cmの金型に流し込み、約1MPaの圧力をかけて180°Cの温度で30分間硬化させた。得られた硬化物の透明性を、可視光波長領域で測定した。また、得られた硬化物の吸水率をブレッシャークッカー(121℃-2気任)中、24時間放置前後の重量変化から測定した。更に、該組成物を用いて疑似光半導体製品を製造し、点灯試験を行い、時間経過後の発光出力低下及び電極剥がれを観察した。結果を表に示す。

【表2】

評価項目	単位	実施例1	比較例1
可視光透過率	%	>90	
吸湿率	%	0.6	
銀插及点		0	×

特開2000-124475

13

○:発光低下、電極剥がれなし
×:発光低下、電極剥がれあり

(比較例1)市販エポキシ樹脂(エピコート828,油化シェルエポキシ製)を用いて、実施例1と同様に疑似光半導体製品を製造し、点灯試験を行い、時間経過後の発光出力低下及び電極剥がれを観察した。表より、本発明における光半導体封止材用硬化性組成物は可視光波長範囲内で透明であることが明らかである。また、吸湿率が低く、湿気による光半導体素子への影響は少ない。さらに、半導体評価試験においても良好な結果が得られた。

【発明の効果】本発明によって得られる光半導体封止材用硬化性組成物は透明性に優れるとともに耐湿性、衝撃緩衝性にも優れる組成物である。従って、光半導体封止材用硬化性組成物として、光半導体素子およびこれが取り付けられる電極の一部又は電極の全体を包み込むよう*

*にモールド硬化させた後、さらにこの半導体封止材の上 にエポキシ樹脂をモールド硬化することにより、非常に 優れた透明性と信頼性を得ることができる。さらに本発 明により、このような光半導体製品の製造方法も提供す

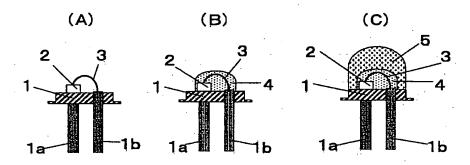
【図面の簡単な説明】

ることができる。

【図1】光半導体製品の製造プロセス 【符号の説明】

- 1 ステム
- la 端子
 - lb 端子
 - 2 光半導体素子
 - 3 ワイヤー
 - 4 光半導体封止材用硬化性組成物
 - 5 エポキシ樹脂

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.'

識別記号

// HO1L 33/00

.

Fターム(参考) 4M109 AA02 BA01 CA01 CA05 CA21

DA07 EA10 EB02 EB04 EC01

EC05 EC11 EC15 EE12 GA01

5F041 AA03 AA43 DA42 DA44 DA58

DA59

5F088 BA11 JA06 LA01 LA03 LA05

FΙ

テーマコート (参考)